

膜生物反应器中污泥的 TCE 硝化反应特性

丁原红^{1,2} 熊小京² 洪华生²

(1. 北京大学环境学院, 北京 100871; 2. 厦门大学环境科学与工程系, 福建厦门 361005)

摘要:采用一体式浸没膜生物反应器,在曝气、连续条件下,间歇投加硝化反应的抑制物 TCE(三氯乙烯),考察在不同 TCE 投加浓度下,TCE 及其共代谢中间产物对硝化菌和异养菌活性的抑制情况,以及在 TCE 停止投加后,污泥相对硝化活性的变化趋势。虽然 TCE 对异养菌酶活性有一定的抑制作用,使 COD_M 的去除率呈下降趋势,但仍然没有被大幅度地降低;硝化菌由于对环境比较敏感,在 TCE 投加的初期,受抑制作用比较明显,氨氮的去除率呈下降趋势,但当硝化菌慢慢适应 TCE 共存环境后,其硝化活性将慢慢恢复,氨氮去除率将逐渐提高;停止投加 TCE 后,硝化菌仍然具有一定的耐 TCE 抑制的能力,且较高浓度 TCE 驯化的污泥的耐 TCE 抑制的能力也较高,但随着停止投加时间的延长,这种耐 TCE 抑制的能力将逐渐下降,直至消失。

关键词:环境工程学;硝化;TCE(三氯乙烯);膜生物反应器;抑制

中图分类号:TQ085⁺.413 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-7119(2003)05-355-05

Acclimation Behavior of Nitrifying Sludge Against Trichloroethylene by Membrane Bioreactor

DING Yuan-hong^{1,2} XIONG Xiaojing² HONG Hua-sheng²

(1. College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract:The inhibition characteristic of TCE and its cometabolic intermediate on nitrifying and heterotrophic bacteria was investigated by a series of integrated and submerged Membrane Bioreactors. The results demonstrated that the COD removal efficiency was on the trends of declination after TCE addition, but not affected strongly during the period of adding TCE. Due to susceptible of sludge to the TCE inhibition at the beginning of TCE addition, the removal efficiency of ammonium was declined significantly. However, when the nitrifying bacteria became acclimated to the TCE inhibition, its activities would be resumed gradually. In addition, after the stop of TCE addition, the nitrifying sludge could maintain its ability of anti-inhibition of TCE for a long period, and the higher the concentration of TCE addition, the higher the ability of anti-inhibition. But this ability would be declined gradually to disappearance in the absence of TCE addition.

Key words: environmental engineering; nitrification; TCE(trichloroethylene); Membrane Bioreactor; inhibition

0 前言

三氯乙烯是一种被广泛用于冶金、机械和电子等工业的氯化有机溶剂,是垃圾渗滤液所污染的

下水中常见的外源性有机氯化物。三氯乙烯对人体有很强的致癌作用,是 USEPA 环境样品优先检测物之一。美国、日本等许多国家都将其列为优先控制的环境污染物之一^[1]。

三氯乙烯作为渗滤液中一种重要的外源性有

收稿日期:2002-09-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20077023)

作者简介:丁原红,男,1970年生,山东日照人,工学博士。

机化合物(XOCs),到目前为止,还未发现和分离出一种能以三氯乙烯为碳源和能源而生长的微生物,但已经发现有许多的细菌,如苯酚、甲烷和氨氮的降解菌在以苯酚、甲烷和氨氮为生长基质的同时,其非特性酶可以对三氯乙烯产生共代谢作用,从而使三氯乙烯也能得到降解^[2].在三氯乙烯污染的地下水的修复试验中,硝化菌的投加和富集证明可以有效地降低和消除三氯乙烯带来的环境问题^[3].

但TCE等氯化有机物在共代谢而被有效降解的过程中,都存在着降解效率受TCE本身及其中间产物对微生物细胞和酶活性抑制的影响;由于在共代谢的整个过程中都会存在中间产物的抑制作用,因此,为降低或消除其影响,往往采取间歇TCE投加过程,用微生物高生长率所引发的非特性酶的高活性,来压制中间产物的毒性和抑制作用^[4].

由于TCE是垃圾渗滤液中常见的重要氯化有机物,并且一般的垃圾渗滤液中,都具有高强度的氨氮和酸度等特点,其中,高强度氨氮对微生物酶活性有抑制和毒害作用,较高的酸度也远远偏离微生物活性适宜的pH范围,这些特点都使得目前应用最为广泛的、传统的活性污泥处理流程在应用于渗滤液方面的难度增加.其中高浓度氨氮的去除效果,除了受硝化菌不易富集和对环境敏感的限制外,XOCs中包括常见的氯化有机物TCE对硝化过程的强烈抑制作用,是影响氨氮降解效率的最为重要的因素之一^[5].

目前,膜生物反应器作为一种新型的污水处理技术,其良好的泥水分离性能非常适合易于流失的降解微生物的培养;利用膜生物反应器的微滤或超滤膜对活性污泥和微生物的高效截留作用,可以实现硝化菌的富集驯化,避免一般活性污泥流程中的泥水分离过程所导致的降解微生物的流失,从而可以实现对渗滤液中较高浓度氨氮的有效降解作用.并且一体式浸没膜生物反应器具有装置结构紧凑、耗能较低和易于实现自动化控制等特点,因此,本试验设计采用一体式浸没膜生物反应器,全程采用由时间继电器、中间继电器和电磁阀等元件构成的专利自动控制装置(ZL02239866.0),实现对连续反应装置的自动控制.

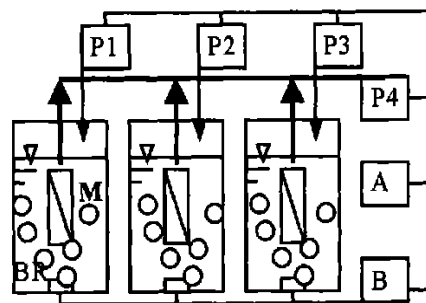
本试验研究的目的是在高强度氨氮条件下,采用膜生物反应器,考察TCE共代谢对硝化菌和异养菌活性的作用;在较高浓度氨氮条件下驯化活性污泥,不控制反应体系的酸度,并考察在TCE停止投

加一段时间后,污泥相对硝化活性的变化情况.

1 材料和方法

1.1 装置结构

采用三个相同的一体式浸没膜生物反应器(图1),槽体为有机玻璃,有效容积9L;膜片为日本KUBOTA公司生产的有机高分子平板膜,尺寸0.303 m×0.212 m,有效膜面积为0.1285 m²,孔径0.1~0.4 μm,最大膜通量0.8 m³/(m²·d);微孔曝气;膜出水依靠蠕动泵间歇抽吸;HRT(水力停留时间)为24 h;MLSS(混合液污泥浓度)2.0~3.0 g/L;COD_{Mn}(高锰酸钾指数)>100 mg/L;pH为5.2~7.5;期间温度20~28℃;膜出水通量0.065 m³/(m²·d).为维持膜生物反应器的连续、稳定运行,由时间继电器、电磁继电器和电磁阀等元件构成自控装置,控制和调节生物反应器的进水、膜出水、液位和膜面污染状况.



P1,P2,P3—进水泵(离心泵);P4—出水泵(蠕动泵);
B—曝气器(增氧机);A—自控装置;M—膜;BR—生物反应器
图1 一体式浸没膜生物反应器

Fig.1 Scheme of integrated membrane bioreactors

1.2 合成废水

称取一定量的化学纯组分,用自来水配制成合成废水,其中生物利用基质为300~600 mg/L的葡萄糖,目标物氨氮为500 mg/L的(NH₄)₂SO₄,其它微生物所需微量元素由溶液中50 mg/L MgSO₄·100 mg/L CaCl₂·2H₂O、100 mg/L NaHCO₃、100 mg/L NaCl和100 mg/L KH₂PO₄等所组成.

1.3 运行过程

未驯化污泥取自厦门污水处理厂,MLSS为2 g/L,平均分装入三个膜生物反应器,用合成废水驯养活性污泥,开始第一个驯化过程;定时分别从三个反应器的进水和出水中取出100 mL的混合污泥溶液,分析其中COD_{Mn}、NH₄⁺-N的浓度变化,考察

在连续、曝气状况下,膜生物反应器对这些主要目标物的去除效果,待污泥对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率和酸化提高,污泥已经开始适应较高浓度的氨氮环境,开始分别往三个反应器中投加浓度为 0.2 mg/L (R_1)、2 mg/L (R_2) 和 20 mg/L (R_3) 的 TCE,开始第二个驯化过程;继续分析 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度变化,考察不同浓度系列 TCE 对硝化菌和异养菌的抑制状况;最后的驯养过程是停止投加 TCE,分别从反应器中取 300 mL 的污泥混合液,分析 SOUR 指标,考察污泥相对硝化活性的变化。

1.4 分析方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用靛酚蓝分光光度法测定,仪器为 HP8453 紫外-可见分光光度计; COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾指数法测定,水浴锅加热;pH 值的测定采用 PHB-1,0.01 级便携式酸度计;DO 测定采用 Orion model-810 溶解氧仪;MLSS 为滤纸重量法。

SOUR (污泥呼吸活性或氧吸收速率) 的测定过程为:从反应器中取出 300 mL 的混合液(污泥),将其注入 BOD 瓶中,沉淀 30 min 后,将上清液虹吸放掉,放入一个电磁搅拌子,重新用已预先曝气饱和的 50 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ 合成废水(不含葡萄糖)将 BOD 瓶充满;开始搅拌,同时用 DO 测定仪记录耗氧情况,即每个设定时刻的 DO 读数,然后从 DO 随时间的变化关系得出污泥的 SOUR 值,单位为 $\text{mgO}_2/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$;本分析由于不使用氯酸钠(主要抑制 *Nitrobacter*) 和 ATU(主要抑制 *Nitrosomonas*),因此所测定是总的硝化活性,没有区分亚硝化和硝化过程^[6,7]。

2 结果和讨论

2.1 不同投加 TCE 浓度系列的硝化抑制

从图 2 中可以看出,由于 TCE 对硝化过程强烈

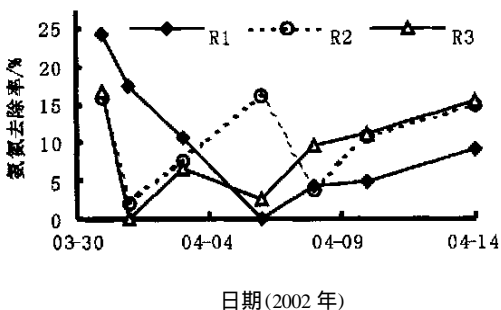


图 2 氨氮去除率随时间的变化曲线

Fig. 2 Transient behavior of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency

的抑制作用,三个反应器的氨氮去除率都逐渐下降.投加 20 mg/L TCE 的污泥,其氨氮去除率下降速度最快;而投加 0.2 mg/L 的污泥,其氨氮去除率的下降速率平缓;投加 2 mg/L TCE 的污泥的氨氮去除率下降速率居中.从三个反应器污泥的氨氮去除率下降情况来看,越高浓度的 TCE,其对硝化菌的抑制能力也越大。

从污泥逐渐适应 TCE 共存环境,其氨氮去除率逐渐开始上升的情况看,投加 0.2 mg/L TCE 的污泥硝化活性的恢复最为缓慢;而投加 2 mg/L TCE 的污泥的硝化活性恢复最快;投加 20 mg/L TCE 的污泥的硝化活性的恢复速率居中.这说明,在 TCE 投加的初期,可能是由于 TCE 中间产物的毒性、酶活性大幅度降低以及 NADH 水平剧烈降低所致;此外,TCE 作为基质对非特性酶 AMO 的竞争^[8],将导致氨氮去除率的大幅度降低.较低浓度 TCE,其在氨氮共代谢过程中,中间产物较少,对硝化菌的毒害虽然较轻,但对微生物酶活性的损害和微生物对 TCE 的适应过程是一个渐变的过程,其适应性恢复将需要更长的时间;而较高浓度的 TCE,TCE 的共代谢将消耗大量的非特性酶,同时产生更多的中间产物;高浓度的 TCE 及其中间产物对硝化菌的抑制和毒害将是强烈和震荡性的选择过程,一旦硝化菌开始适应较高浓度的 TCE,污泥硝化活性的提高将较快。

2.2 不同投加 TCE 浓度系列的 COD 去除情况

从图 3 中可以看出 TCE 在抑制硝化菌活性的同时,对异养菌活性也有着很大的抑制作用,即使在氨氮的去除率逐渐提高的条件下, COD_{Mn} 的去除

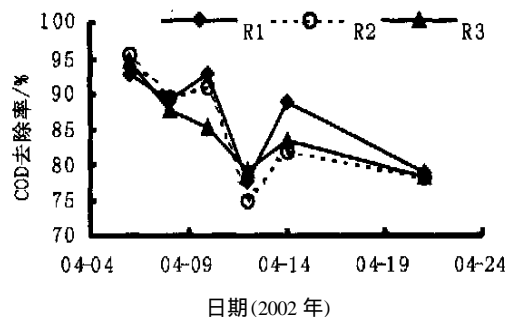


图 3 COD 去除率随时间的变化曲线

Fig. 3 Transient behavior of COD removal efficiency

率仍呈下降的变化趋势,说明反应器中溶解有机物没有被很好地去除.随着 TCE 的不断投加,反应体系中的溶解有机物有不断积累的趋势,但 COD_{Mn} 的去除率仍然维持在 75% 以上.这一方面可以从 TCE

共代谢中间产物的性质得到解释,由于 TCE 的投加是连续的,即使硝化菌逐渐适应 TCE 及其中间产物的抑制作用,但中间产物将逐渐在反应器中积累至平衡浓度,在此过程中,中间产物一直存在,并将主要对异养菌酶的活性造成损害,使 NADH 的含量水平下降,从而降低了微生物的活性,表现上表现为 COD_{Mn} 去除率的逐渐下降;另一方面,由于膜对颗粒、大分子有机物和细菌等微生物的良好截留作用,将造成反应器中微生物代谢溶解有机物的增多和积累,这些微生物代谢的溶解有机物对污泥的脱氢酶活性有强烈的抑制作用,也表现为 COD_{Mn} 去除率的不断下降,而随着溶解有机物的积累,这种抑制作用将持续增强^[9,10].

2.3 相对活性的变化

从图 4 和图 5 中可以看出,在停止投加 TCE 后,原先投加 2 mg/L 的 TCE 的污泥的相对硝化活性较投加 20 mg/L TCE 的污泥的为小,并且随着时间的延长,2 mg/L 和 20 mg/L 的 TCE 的污泥的硝化活性都在逐渐下降,但 20 mg/L TCE 污泥的相对硝化活性的下降更为缓慢.这说明,经较高浓度 TCE 驯化的污泥在停止 TCE 投加后的一段时间后,其耐

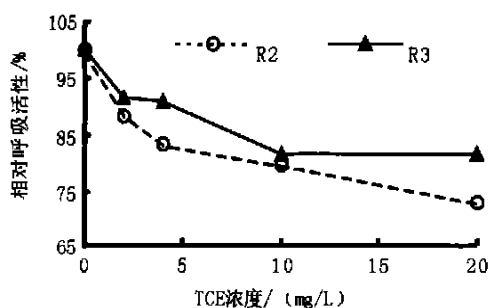


图4 TCE对硝化活性的影响(5月20日)

Fig.4 Transient behavior of sludge tolerance at May,20

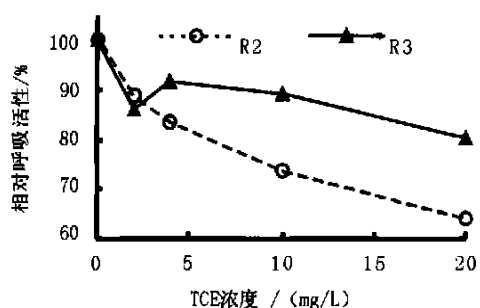


图5 TCE对硝化活性的影响(5月30日)

Fig.5 Transient behavior of sludge tolerance at May,30

TCE 抑制的能力比低浓度 TCE 驯化的污泥更强.

单纯的污泥驯化过程不可能产生 TCE 特性降解菌或者激发硝化菌产生特性降解酶以代谢和降解 TCE,但非特性酶在基质氨氮硝化的整个过程中是一直存在的,其活性在氨氮环境中一直被诱发,随时都可以对投加的 TCE 产生共代谢作用而产生有抑制性的中间产物,因此 TCE 驯化的污泥仍具有耐 TCE 抑制的能力的原因可以从硝化菌所产生的非特性酶的竞争性抑制能力的变化方面得到解释.由于每个 TCE 投加系列中氨氮的浓度都是维持在相同的 100 mg/L,因此,氨氮硝化所诱发的氨氧化酶的水平都是一样的,但由于 TCE 浓度投加的区别,高浓度 TCE 投加的反应体系中,高浓度 TCE 的共代谢将更为强烈地和氨氮争夺利用氨氧化酶,比起较低浓度 TCE 的共代谢,将导致对硝化过程的更为强烈的竞争性抑制;停止投加 TCE 后,TCE 对氨氧化酶的竞争性能将逐渐下降,而高浓度 TCE 驯化污泥中的氨氮对氨氧化酶的竞争性能没有较大改变(下降幅度不大),因此在停止 TCE 投加一段时间后,再测定其硝化活性,原先较高浓度 TCE 驯化的硝化污泥将表现出较高的相对硝化活性,但这种相对硝化活性由于没有 TCE 继续投加的诱导,将逐渐变小直至稳定,即耐 TCE 抑制的能力彻底消失.

2.4 膜出水通量稳定

在污泥的 TCE 驯化试验中,KUBOTA 的平板膜在错流曝气和蠕动泵设定的转速下,出水通量比较稳定,如图 6 所示两个反应器的膜出水通量随时间

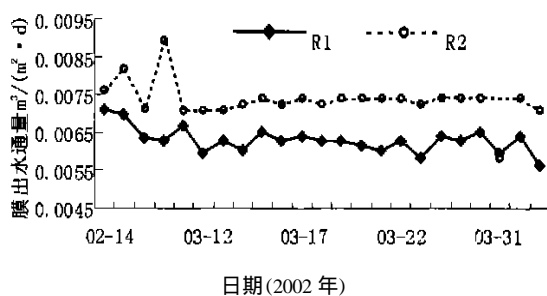


图6 膜出水通量随时间的变化曲线

Fig.6 The change of effluent flux during the acclimation period

的变化情况.由于膜污染将逐渐加剧,因此膜出水通量将逐渐下降,但在近两个月的运行过程中,两片膜的出水通量的变化基本不超过 5%,视膜面污泥的附着情况,可以较长时间间隔(1 个月)清洗 1 次,用海绵擦拭和自来水冲洗即可使膜出水通量基本恢复,而无须采用次氯酸钠或草酸稀溶液等清洗

液.

3 结 论

3.1 TCE 的抑制作用

TCE 作为渗滤液中的一种常见的外源性有机化合物,虽然可以被硝化菌等微生物共代谢而发生降解,但在其被共代谢过程中,TCE 及其中间产物对污泥的硝化过程有着较强的抑制作用,随着 TCE 投加时间的延长,污泥耐 TCE 及其共代谢中间产物的抑制的能力逐渐加强,而且较高浓度 TCE 驯化的污泥的硝化活性比较低浓度 TCE 驯化的污泥的硝化活性的恢复更快,而较低浓度 TCE 驯化的污泥的硝化能力,其恢复需要较长的时间;停止 TCE 驯化后,硝化菌仍然具有耐 TCE 抑制的能力,而且高浓度 TCE 驯化的污泥的耐抑制能力也更高.

3.2 膜生物反应器可作为高效培养手段

相比传统的活性污泥流程,如 SBR (序批式活性污泥反应器) 必要的沉淀、澄清的泥水分离过程,膜生物反应器所具有的良好泥水分离效能、稳定的出水通量和易于自动控制的特点更适合于培养生长世代较长、增殖缓慢的降解菌群,如硝化菌等,尤其适合于驯化活性污泥,使特定降解菌的耐 XOC_s (外源性化合物) 抑制的能力逐渐提高.

参考文献:

[1] Satinder KB, Gupta S K. Biodegradation of trichloroethylene in a ro-

tating biological contactor [J]. *Wat Res*, 2000, 34 (17): 4207 ~ 4214.

- [2] Lu C J, Lee C M, Chung M S. The Comparison of trichloroethylene removal rates by methane and aromatic - utilizing microorganisms[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38 (7): 19 ~ 24.
- [3] Yang L A, Chang Y F, Chou M S. Feasibility of bioremediation of trichloroethylene contaminated sites by nitrifying bacteria through cometabolism with ammonia [J]. *J Hazardous Materials*, 1999, (B69): 111 ~ 126.
- [4] Yoichi N, Wataru N, Eiji S, *et al*. Relationship between growth rate of phenol utilizing bacteria and the toxic effect of metabolic intermediates of trichloroethylene (TCE) [J]. *Wat Res*, 1999, 33 (4): 1085 ~ 1089.
- [5] Joseph GL, Gna S S. The Effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in Landfill Leachates [J]. *Wat Res*, 2000, 34 (8): 2390 ~ 2396.
- [6] Marina I S, Wm B A, Shen Z Y. Oxygen uptake rate inhibition with PACTIM sludge[J]. *J Hazardous Materials*, 2000, (B73): 129 ~ 142.
- [7] 王建龙, 吴立波, 齐 星, 等. 用氧吸收速率 (OUR) 表征活性污泥硝化活性的研究[J]. *环境科学学报*, 1999, 19 (3): 225 ~ 229.
- [8] Chris D C, Woo H J, Robinson K G. Cometabolic biodegradation of trichloroethylene (TCE) in the gas phase[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 37 (8): 97 ~ 104.
- [9] Huang X, Liu R, Qian Y. Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor[J]. *Process Biochemistry*, 2000, (36): 401 ~ 406.
- [10] Zhang B, Yamamoto K. Seasonal change of microbial population and activities in a building wastewater reuse system using a membrane separation activated sludge process[J]. *Wat Sci Tech*, 1996, 34 (5): 95 ~ 302.

欢迎订阅《科技通报》

《科技通报》双月刊是国内唯一的含理、工、农、医各学科的面向中高级科技人员的综合类学术期刊。刊登数学、物理、化学、生物科学、地球科学、工业技术、电子、电信、环境科学、医药卫生、农林牧渔、管理科学等学科的理论研究和应用技术研究方面最新的科技成果和阶段性科研成果。《科技通报》是《中国科技论文统计源期刊》、《中国科学引文数据库来源期刊》。2000 年入编北京大学《中文核心期刊要目总览》综合性科学技术类的核心期刊;2002 年入选中国核心期刊(遴选)数据库;2003 年入选《中国学术期刊文摘》。

该刊为大 16 开,88 页,每期订价 10 元,全年 60 元。邮发代号:32-95。全国各地邮局均可订阅,也可直接汇款到《科技通报》编辑部订阅,邮编:310003,地址:杭州市武林广场浙江省科协大楼,电话:0571-85107609